

MAS계에서 3Y-TZP 첨가에 따른 독립 기공 생성기구와 기계적 성질

최성철 · 박현철

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

(1993년 5월 12일 접수)

Isolated Pore Generation Mechanism and Mechanical Properties in MAS System with 3Y-TZP

S.C. Choi and H.C. Park

Dept. of Inorg. Mats. Eng., HanYang Univ.

(Received May 12, 1993)

요 약

MAS계는 소결 중 액상이 형성되면서 급격히 치밀화가 이루어지기 때문에 좁은 소결 온도 범위를 가지며, 특히, 낮은 기계적 강도는 여러가지의 용도의 사용에 제한이 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 MAS계에 3Y-TZP를 첨가한 복합체에서 액상 소결이론을 도입하여 독립기공 생성기구와 기계적 물성을 검토하여 치밀화의 기계적 물성의 향상을 제시하였다. 최대 1400°C 온도 범위까지, 5 hr 상압소결후 미세구조 관찰로부터 이면각과 접촉각을 분석하여 소결의 구동력과 액상의 swelling 혹은 shrinkage를 예측하였고, 수축을 등을 통하여 액상 소결 단계를 구분하였다. 한편, EDS와 상평형도로부터 용해도 비와 상호 확산에 따른 확산 계수비의 추정과 kirkendall 기공의 생성기구 및 기계적 물성을 검토하였다. 미세 구조 관찰 결과 소결체는 고상 소결 단계에 있었고 독립기공 생성기구는 (1) 액상 소결시 이면각이 60° 이하이고 poor wetting을 보이며, 액상량이 10% 이하이므로 swelling이 우세하고 (2) MAS계의 다공성의 특징은 액상소결시 표면에 먼저 SiO₂-rich 액상막이 형성되며, 이러한 액상막이 기공의 표면연결성을 저하시켜 내부에 독립기공이 잔류하게 된다는 모델을 제시했다. 한편, 썩임강도 및 파괴인성은 3Y-TZP가 증가함에 따라 증가하였으며, 주된 인성 증진 기구는 균열편향에 의한 것으로 여겨진다.

ABSTRACT

MAS system has narrow sintering temp. range due to the liquid phase sintering and thereby densify rapidly. And especially, its poor mechanical properties limited the industrial applications. In this study, the improvement of mechanical properties and densification is suggested by the consideration of the toughening mechanisms and isolated pore generation mechanism which is derived by the liquid phase sintering theory in 3Y-TZP added composites. After Pressureless sintering up to 1400°C for 5hr, the dihedral angle and contact angle are analyzed by the observation of microstructure. As a result of microstructure analysis, the sintering stage of the specimen sintered for 5 hr is analyzed as solid-skeleton stage. And the isolated pore generation mechanisms are considered as (1) The swelling of the liquid phase is predominant due to the facts that dihedral angle is larger than 60°, contact angle is large and that liquid volume fraction is smaller than 10%. (2) The porous characteristics of the MAS system is also suggested as: the SiO₂-rich liquid film is firstly formed at the surface and therefore this reduces the contiguity of the pore, which induces the isolated pore. The strength and fracture toughness increased with the addition of 3Y-TZP and the main fracture toughness improvement mechanisms are analyzed as the crack deflection.

1. 서 론

코디에라이트 세라믹은 좋은 고온 전기 부도체이며,

또한 매우 낮은 열팽창 계수($1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)로 인하여 우수한 열충격 저항을 가진 재료이므로 자동차 배기가스 정화용 촉매담체, 가스 터빈 엔진의 열교환기, 디젤엔진

Table 1. Properties of Starting Materials.

Material	Cordierite	3Y-TZP
Manufacturing Company	Shott Glasswerke	Tosho Corp. Grade TZ-3Y
Chemical Analysis(wt%)	SiO ₂ : 51.5 wt% Al ₂ : 35 wt% MgO: 13.9 wt% ZrO ₂ : 0.2 wt% Na ₂ O: ≤0.1 wt% CaO: 0.12 wt% Fe ₂ O ₃ : 0.06 wt%	Y ₂ O ₃ : 5.02 wt% Al ₂ O ₃ : <0.005 wt% Fe ₂ O ₃ : <0.003 wt% Na ₂ O: 0.021 wt%
Mean particle size	1~2 μm	0.1~1 μm

미립자 포진용 필터 등의 구조재료로서 사용되고 있으며, 저열팽창계수와 낮은 유전상수 등의 특성을 바탕으로 새로운 집적회로 포장소재로서 개발되고 있다²⁾. 그러나 코디어라이트는 분해용점 1455°C 이하 25°C 이내의 좁은 소결 온도범위를 가지고 있어서 소결이 매우 곤란한 단점을 가지고 있다³⁾. 더우기 코디어라이트의 낮은 기계적 강도는 여러가지 용도의 사용에 큰 장애가 되고 있다.

따라서 이의 해결책으로 기계적, 전기적 성질이 유사한 코디어라이트와 mullite와의 복합에 의한 코디어라이트의 기계적 성질개선과 mullite의 열팽창을 제어하는 연구가 많이 진행되고 있다³⁾. 또한 whisker나 fiber를 세라믹 기지내에 분산시킨 복합체라든지⁴⁾, 기지내에 미세한 지르코니아를 분산시킨 복합체재료에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다⁵⁾.

본 연구에서는 코디어라이트 기지에 구상의 서브마이크론 단위의 초미립 3Y-TZP를 이차상으로 첨가하였을 때, 액상소결 이론을 적용하여 독립기공 생성기구를 제시하였고 지르코니아의 복합 강화기구를 통한 복합체의 기계적 물성 개선에 역점을 두었으며, 소결 후 열처리한 시편에 대하여 치밀화, 미세구조 및 열적 성질을 비교, 관찰하였다.

2. 실험 절차

2.1. 출발 원료 및 시편 제작

본 실험에서 사용한 각 출발원료의 특징은 Table 1과 같다. 수집된 코디어라이트는 α형이었다. 실험절차는 Fig. 1에 있는 것처럼, 혼합분쇄한 후 건조가 끝난 혼합물은 1차 성형한 후, 155 MPa의 압력으로 냉간 정수압 하였다

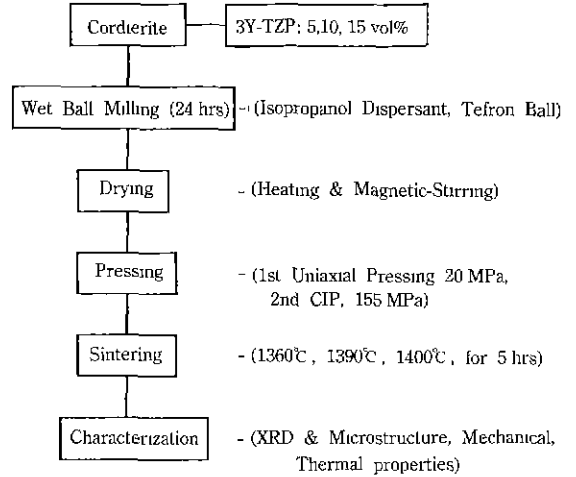


Fig. 1. Experimental procedure.

Table 2. Composition of the Specimen

Component(vol%)	Symbol	CZ ₀	CZ ₅	CZ ₁₀	CZ ₁₅
Cordierite		100	95	90	85
3Y-TZP		-	5	10	15

성형후의 초기밀도는 이론 밀도의 60% 이상에 달하였다. 성형된 시편은 MoSi₂ 발열체를 이용한 로에서, 승온속도 10°C/min로 1360°C, 1390°C, 1400°C에서 각각 5시간 유지시킨 후 20°C/min의 냉각속도로 서냉하였다. 이러한 소결온도는 warping을 방지하고 최적의 소결밀도를 얻기 위한 것이었다.

2.2. 시험편의 특성 평가

소결된 시편의 밀도 측정은 KSL 3114에 따라서 실시하였다. 상대밀도는 이론 밀도에 대한 백분율로 구하였고, 각 시편의 이론밀도는 코디어라이트(육방정): 2.55 g/cm³, ZrO₂(단사정): 5.86 g/cm³, ZrO₂(정방정): 6.10 g/cm³의 값으로부터 혼합물 법칙을 써서 구하였다.

한편, 각 조성별 시편의 결정상 변화를 분석하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. 측정장치는 Geigerflex (Rigaku, Japan)이었으며, 각 조성에 대하여 정방정 ZrO₂와 단사정의 ZrO₂의 정량분석을 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. 분산 첨가물의 정량정상과 단사정상의 비율은 26°~35°의 2θ 범위에 대한 회절강도를 측정하여 Garvie식으로부터 계산하였다⁶⁾.

소결시편의 미세구조는 SEM(JSM-350F Jeol Japan)으로 관찰하였고 SEM상에 존재하는 기지 및 이차상의

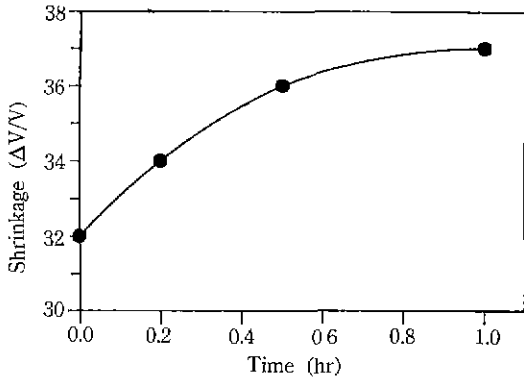


Fig. 2. Shrinkage variation of the CZ₅ composites with time at 1390°C.

구성원소를 분석하기 위하여 EDS 측정을 하였다.

파괴인성은 하중을 3 Kgf으로 하여, Lawn과 Fuller⁷⁾의 방법으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결성 및 미세 구조

3.1.1. 독립기공 생성 기구

Fig. 2는 1390°C에서 CZ₅ 조성의 시간에 따른 수축율의 변화를 나타낸 것으로, 1390°C 이전에 32% 정도의 수축율을 보이므로 1390°C 이전에 이미 소결이 진행되었음을 알 수 있다. 그림에서 보이는 것처럼 초기의 빠른 수축율은 액상의 형성에 따른 것으로 여겨지며, CZ₅ 조성이 1400~1410°C 온도범위에서 급격한 warping 현상을 일으키는 것을 고려할 때, 소결온도는 1400°C 이하의 온도범위에서 존재하며, MAS계에서 치밀화는 액상형성과 동시에 이루어진다는 기존의 보고에 비추어 볼 때⁸⁾, 소결온도는 1390°C 전후의 온도범위에서 존재하는 것으로 여겨진다. 한편, 30분 이후에는 수축율의 변화가 작은 것을 알 수 있으며, 이후의 시간에서는 수축율의 변화가 느린 고상소결이 진행되고 있는 것으로 여겨진다.

한편, Raj⁹⁾는 LAS계에서 이면각에 따른 액상의 안정성을 고려하였으며, 이면각이 60° 이상이면 액상은 불안정하여짐을 열역학적으로 보였고, 또한 액상소결의 초기의 치밀화는 이면각, 용해도차 등에 의해 크게 좌우됨이 보고되어 왔다¹⁰⁾. 이로 볼 때, 액상 소결에서는 이면각, 접촉각, 용해도차 등을 통한 액상의 안정성과 swelling, 혹은 shrinkage를 더 고찰하여야 한다.

액상은 크게 두 가지로 존재하는 것으로 여겨지는데, 첫번째로는 Claussen⁵⁾이 보고한 기지의 Si 성분과 3Y-

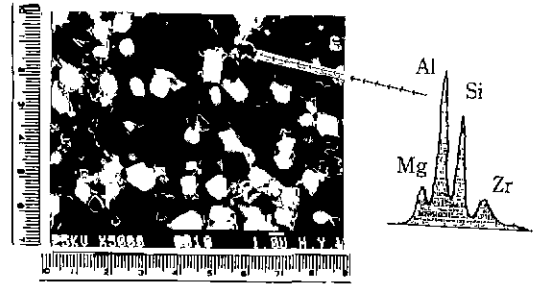


Fig. 3. Liquid volume fraction determination of CZ₅ sintered at 1390°C for 5 hr.

TZP의 Y₂O₃ 성분이 Al₂O₃-SiO₂-Y₂O₃의 액상을 형성함에 따른 것으로, 이는 소결체의 EDS 분석에서 보여지듯이 3Y-TZP의 양이 증가함에 따라 지르코니아 상으로 추정되는 상의 Si 성분의 피크 강도가 증가하고 있는 경향을 보이는 결과와 잘 일치하고 있다. 두번째로는 CZ₁₀ 소결체의 SEM 분석에서 보이는 것처럼, mullite(3Al₂O₃-2SiO₂) 조성으로 추정되는 상의 EDS 피크는 오히려 SiO₂의 피크 강도가 크게 나오는 것을 고려할 때, 용점이 낮은 SiO₂가 Al₂O₃와 비정질 상을 형성함에 따른 것으로 여겨지며, 이러한 액상은 소결온도를 낮추어 주고 액상소결을 유도한다.

Fig. 3은 액상량을 추정하기 위한 SEM 분석 사진으로 Fullman¹¹⁾은 고상이 구형이라면 고상의 부피분율을 구하는 간단한 식을 다음과 같이 구하였다.

$$V_s = [8N_L^2 / (3\pi N_A)]$$

(N_L : 단위 길이당 grain의 수, N_A : 면적)

그러나 미세구조 관찰 결과 액상량이 적고 구형이 아니므로 Fullman식은 적용하기 어렵다. 따라서 액상으로 추정되는 상의 면적분율을 계산하면 0.02% 정도되고 입계와 3Y-TZP 주위의 Al₂O₃-SiO₂-Y₂O₃ 액상을 고려하여도 액상의 부피분율은 전체적으로 적은 것으로 여겨진다.

Fig 4는 CZ₅ 조성의 기지와 3Y-TZP 조성의 EDS 피크를 비교한 것이며, Fig. 5는 액상 소결에서 초기의 shrinkage 혹은 swelling은 용해도와 이면각 등에 의해 크게 영향을 받는 것을 보여주고 있다¹²⁾. 특히 MAS계는 다공성의 재료로 초기의 치밀화가 전체적인 치밀화에 크게 기여하는 것으로 여겨지며, 기지와 이차상의 용해도 비를 다음의 방법으로 추정하였다. 만약 EDS 스펙트럼이 이상적인 경우에서 벗어나서 여러 종류의 Artifacts가 존재하지 않는다면, 피크의 강도의 비율을 통해 소결체에

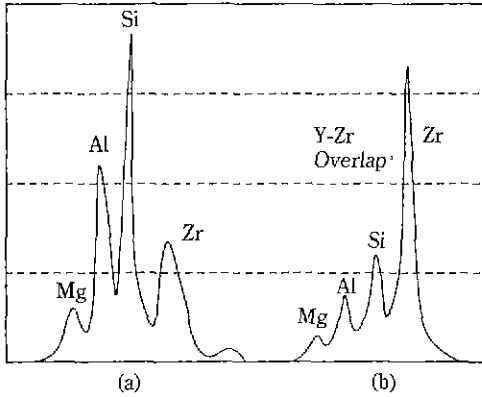


Fig. 4. EDS spectrum of CZ₅ composites sintered at 1390°C for 5 hr (a) matrix phase (b) second phase.

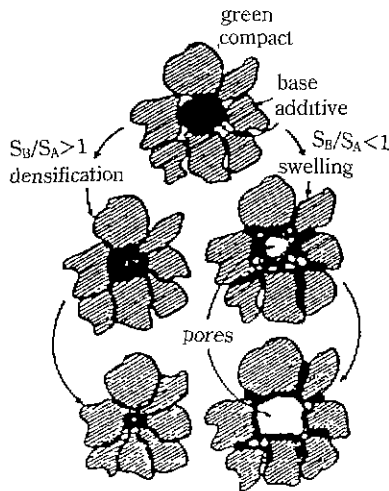


Fig. 5. A schematic diagram contrasting the effects of solubility on densification or swelling during sintering¹⁴⁾.

존재하는 각 상들의 상대적인 양(M_i)을 알 수 있다. 이 차상에 기지 성분의 양의 비는 기지의 상들이 이차상에 용해되는 용해도와 비례관계가 있음을 알 수 있다. 따라서 각 상의 용해도 비($S_r = S_m/S_s : S_m$ -기지의 용해도, S_s -이차상의 용해도)를 추정할 수 있다. Fig. 4에서 보듯이 (a)의 그림은 코디에라이트 기지의 EDS 피크이고 (b)는 ZrO₂ 2차상의 EDS 피크이다. 이를 통해 볼 때, (a)의 Zr의 양과 (b)의 Si의 상대적인 양은 거의 비슷한 값을 보이므로 용해도비 S_r 은 1에 접근함을 알 수 있다. 그러나, (a)의 Zr 양과 (b)의 Al, Mg을 비교하면 :

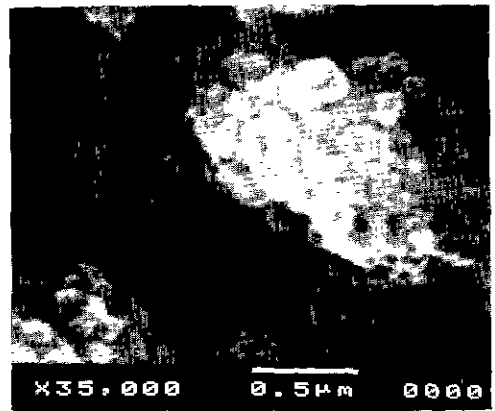
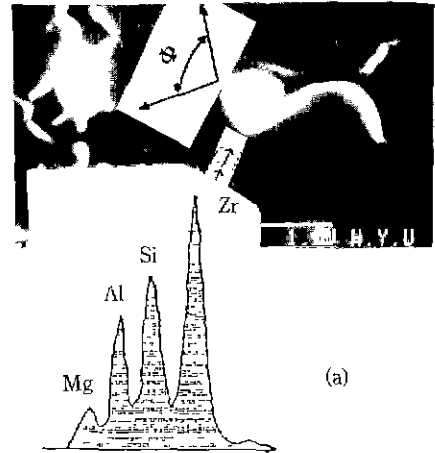


Fig. 6. SEM and EDS showing dihedral angle and wetting of CZ₅ composites sintered at 1390°C for 5 hr, (a) Dihedral angle (b) Poor wetting (showing the high contact angle).

$$S_r(S_{Al}/S_{Zr}) \propto M_r = 0.5$$

$$S_r(S_{Mg}/S_{Si}) \propto M_r = 0.2 \text{ 이 된다.}$$

위의 결과는 SiO₂의 양이 상대적으로 많고 ZrO₂, MgO, Al₂O₃의 양이 비슷한 것을 고려하면, Al과 Zr의 상대적인 용해도는 1보다 작으므로 swelling¹²⁾ 현상이 예측되며, Fig. 5에서 이의 예를 잘 보여주고 있다.

Fig. 6은 3중점에 존재하는 액상 성분을 포함한 ZrO₂의 이면각과 접촉각을 보여주고 있다. 이면각은 60° 이상 임이 보여지고 있으며, 접촉각이 큼을 알 수 있다. 따라서 wetting이 충분히 일어나지 못하므로 초기에 빠른 치밀화에 기여하는 도세관 압력이 줄어들고 또한, 액상량이

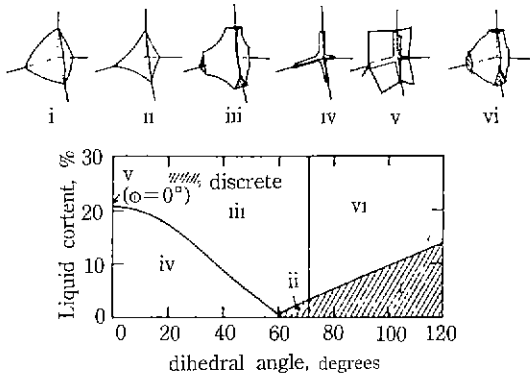


Fig. 7. The calculated grain-liquid configuration for Wray as dictated by the combination of volume fraction and dihedral angle the upper drawings corresponds to the regions in the lower plot^[9].

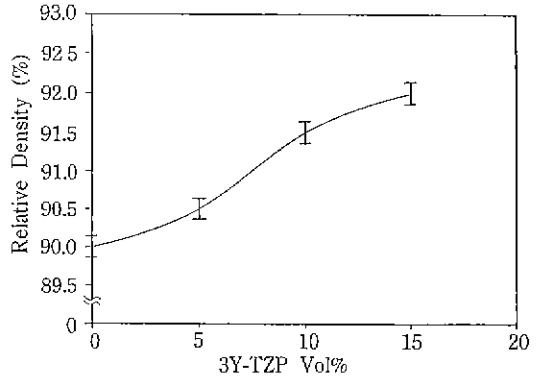
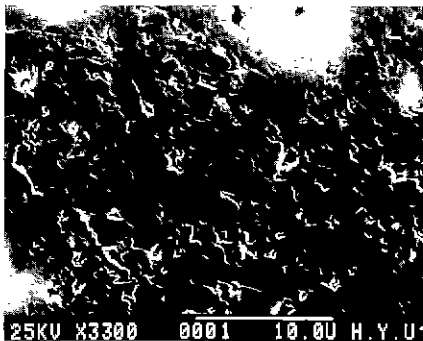
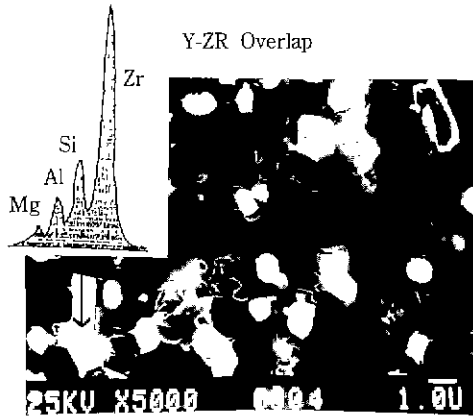


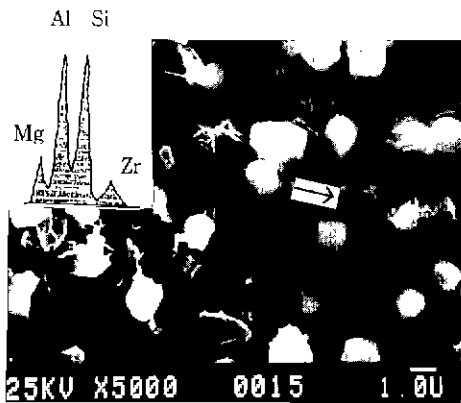
Fig. 8. Relative density of specimens by pressurelessly sintered at 1390°C for 5 hr.



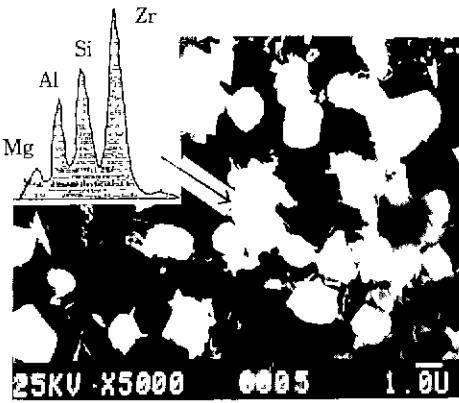
(a)



(b)



(c)



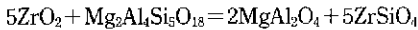
(d)

Fig. 9. SEM and EDS of specimens by pressurelessly sintered at 1390°C for 5 hr, (a) CZ₀ (b) CZ₆ (c) CZ₁₀ (d) CZ₁₅.

적고 이면각이 크므로 Wray¹⁴⁾가 보고한 비연결된 액상 미세 구조가 보이며, 액상은 불안정하여지게 되는 것으로 여겨지며, 액상량이 적고 이면각이 크면, 액상은 불안정하여지므로 swelling이 우세하며, wetting이 잘 되지 않으므로 구동력은 감소하여 치밀화에 큰 기여를 하지 못하는 것으로 생각된다. Fig. 7은 Wray¹⁴⁾가 보고한 액상량과 이면각에 따른 액상의 형태를 잘 보여주고 있다. CZ₅ 조성은 (i) 또는 (ii)의 형태로 존재하는 것으로 여겨지며, Fig. 6의 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 8은 3Y-TZP가 변화 첨가함에 따른 상대밀도의 변화를 나타낸 것으로, CZ₄ 조성에서 낮은 상대밀도는 지금까지 고찰했던, 액상이 불안정하고 액상소결 초기의 swelling 현상을 일으킴에 따라 전체적인 치밀화에 기여하지 못한것으로 여겨진다. 그러나 3Y-TZP의 첨가량이 증가함에 따라, Al₂O₃-SiO₂-Y₂O₃의 액상조성이 증가하게 되어 초기의 swelling 현상이 우세함에도 불구하고 증가된 액상이 재배열, 용해-재석출 단계에서 치밀화의 증가에 기여하여 전체적인 상대밀도가 조금씩 증가하는 것으로 여겨진다.

Fig. 9는 각 조성에서 SEM 및 EDS 분석으로, 전 조성에서는 EDS 관찰 결과 SEM에서 주상이 지르코니아 상으로 보이는 밝은 부분의 구성 원소를 보면 ZrO₂, zircon, spinel과 유리질상이 형성되었으리라 여겨지며, 이는 3Y-TZP 표면



의 반응이 액상을 통해 활발히 일어났음을 알 수 있고, 이러한 반응은 높은 반응열을 동반하므로 분해, 기화 등에 의해서 기공이 생기는 것으로 여겨진다. 이는 X-선 관찰 결과, 전 소결체에서 zircon과 spinel이 관찰되고 있는 결과와 잘 일치하고 있다. 한편, 세라믹에서는 산소이온과 금속이온의 확산계수가 틀리며¹⁵⁾, 일반적으로 저온에서 산소이온의 확산이 더 크고, 300℃ 이하의 온도에서는 Mg 이온의 확산 계수가 Al보다 큼을 알 수 있다. 따라서 각각의 이온들이 확산계수가 다르므로 소결 중 확산계수의 차에 의한 kirkendall 기공의 생성이 예측된다.

지금까지의 결과는 소결체의 액상소결단계는 고상 골격형성 단계에 있고 액상이 불안정한 swelling이 우세한 것으로 분석하였다. 기공은 kirkendall 기공, 반응열에 의한 것과 액상의 swelling에 의해 생긴 것으로 추정되며, 이러한 코디어라이트의 다공성의 특징을 다음과 같이 고려하였다. 먼저 SiO₂-rich 액상이 내부와 온도차이에 의해서 표면에서 먼저 생기고, 액상의 swelling에 의해

표면에 SiO₂-rich 액상이 많아지며, 액상막이 형성된다. 따라서 액상소결 단계인 재배열, 용해 재석출을 용이하게 하여 표면에 가까운 부분에서 먼저 고상골격형성이 진행하게 하는 것으로 여겨진다. 이러한 액상막은 결과적으로 기공의 표면연결성을 저하시켜 소결체의 내부에 독립 기공이 생기게 한다. 따라서, MAS계의 다공성의 특징은 지금까지 고려한 액상소결 초기의 swelling 현상, 반응열에 의한 기공생성 등이 영향을 미친 결과로 여겨진다.

3.1.2. 3Y-TZP의 상온 안정성

Fig. 9는 각 조성에서 SEM 및 EDS 분석으로 CZ₅ 조성에서는 ZrO₂ 입자크기가 대체적으로 1μm 정도로 존재함이 보이나 3Y-TZP의 양이 많아질수록 ZrO₂의 입자 크기는 증가함을 알 수 있다. 결정립 크기 효과¹⁶⁾에 의하면 기지의 억제력이 약한 코디어라이트계에서는 더 작은 입체크기가 존재하는데, 3Y-TZP가 증가함에 따라 입자크기가 증가하므로 상온에서 정방정 ZrO₂는 단사정으로 많이 전이됨이 예측되고, Al₂O₃-SiO₂-Y₂O₃의 액상 형성에 의해 Y₂O₃가 3Y-TZP 경계밖으로 확산하여 고용체 효과가 저하되리라고 추정이 되나 EDS 피크 관찰로는 Zr과 Y의 피크가 겹치므로 확인할 수 없었다. 이는 전 조성의 소결체의 X-선 관찰 결과 상온에서 정방정 ZrO₂가 80% 이상이 단사정으로 전이하는 결과와 잘 일치하고 있다. 그러나 정방정상의 전이에 따른 미세 균열 생성은 소결체의 냉각시 열팽창 계수가 큰 지르코니아가 기지보다 더 많이 수축하므로 정방정→단사정으로 전이될 때의 3~5 vol% 팽창을 상쇄하여, 상전이에 따른 미세 균열의 생성은 약하게 기여하는 것으로 여겨진다.

한편 SEM 및 EDS 관찰 결과 입계이동과 더불어 입계에 커다란 지르코니아상은 액상에 의해 용이하게 이동하고 액상소결의 단계인 용해 재석출 과정을 통한 격자확산에 의해 ostwald ripening 기구¹⁶⁾에 따라 석출물의 크기가 증가하는 것으로 생각된다.

종합적으로 미세구조의 변화는 다음과 같이 해석될 수 있다.

(1) SiO₂ rich 액상 형성→(2) 3Y-TZP 표면에 Al₂O₃-SiO₂-Y₂O₃ 액상 형성→(3) 액상 소결의 첫 단계인 자리 옮김, 이 단계에서 3Y-TZP는 열역학적으로 불안정한 3중점 또는 4중점으로 이동하고 기지상의 입계 이동→(4) 액상 소결의 두번째 단계인 용해 재석출, 이 단계에서 Ostwald ripening에 의해 지르코니아 입성장 과정으로 변화되는 것으로 여겨진다.

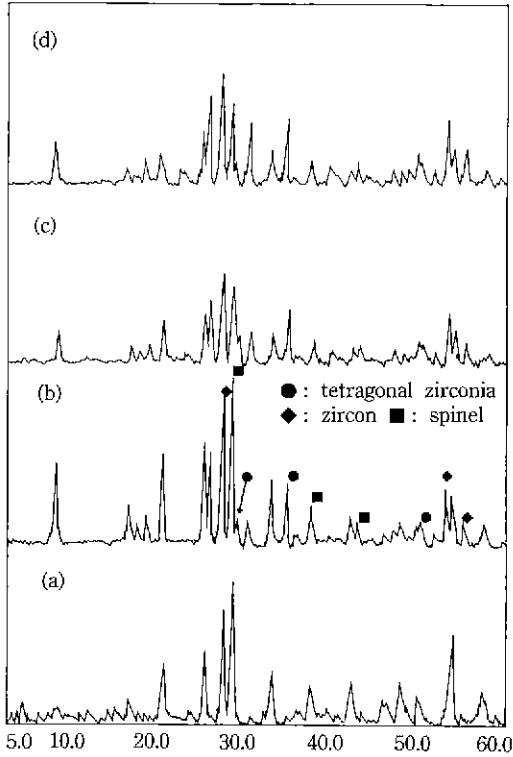
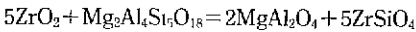


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of specimens with the variation of the amount of 3Y-TZP (pressurelessly sintered at 1390°C for 5 hr). (a) CZ₀ (b) CZ₅ (c) CZ₁₀ (d) CZ₁₅

3.2. X선 회절 분석

Fig. 10은 3Y-TZP를 변화 첨가한 소결체의 X선 회절 분석 결과로 3Y-TZP를 첨가한 모든 소결체에서 다음 반응으로 생각되는 spinel과 zircon이 관찰되고 있다.



특히 이러한 반응은 기지의 SiO₂와 3Y-TZP의 Y₂O₃가 3 성분계의 액상을 형성함에 따라 더 촉진되는 것으로 여겨진다. 한편, 이러한 반응은 Fig. 11에서 주어진 온도가 증가함에 따라 더 촉진되어 zircon과 spinel의 양을 증가시키고 있음이 관찰되고 있다.

이차상으로 첨가된 3Y-TZP의 상온 안정성의 X선 회절분석결과는 다음과 같이 생각되어질 수 있다. 코디어라이트에 첨가된 3Y-TZP는 ZrO₂와 기지간에 1300°C ~ 1400°C 사이에서 Al₂O₃-SiO₂-Y₂O₃ 반응 장벽을 형성하여, 코디어라이트와 ZrO₂와의 반응을 억제하고¹⁷⁾ 정방정 지르코니아가 어느 정도 유지되는 것으로 보고되었다¹⁸⁾. 이러한 3성분계 액상은 Y₂O₃의 빠른 확산을 유도하여,

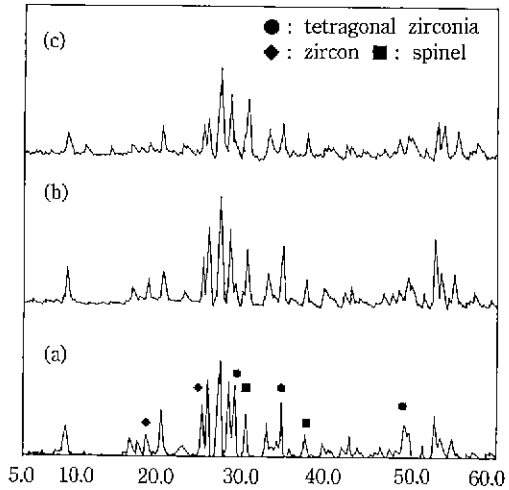


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of CZ₁₅ specimens with the variation of the sintered temperature (a) 1360°C, (b) 1390°C, (c) 1400°C.

3Y-TZP 주변에 반응장벽을 형성하여 3Y-TZP의 Y₂O₃ 성분의 지속적인 확산을 방지하는 것으로 생각되어질 수 있으며, Fig. 10에서 보이는 것처럼, 3Y-TZP의 양이 증가하여도 오히려 t-ZrO₂의 vol.%가 조금씩 증가하거나 변화가 없는 결과와 잘 일치하고 있다. 그러나 복합체의 전체적인 정방정상의 낮은 부피분율은 (1) 기지의 억제력이 작아지고 (2) 초기에 입계에서 액상에 의한 Y₂O₃의 확산을 촉진시킴에 따른 고용체 효과의 약화에 의한 것으로 여겨진다. Fig. 11은 3Y-TZP를 15 vol.%로 고정하여 1360°C, 1390°C, 1400°C의 온도에서 X선 관찰 결과로 온도가 올라 갈수록 t-ZrO₂의 양은 Al₂O₃-SiO₂-Y₂O₃의 액상을 형성함에 따라 Y₂O₃의 확산을 유도하여 고용체 효과가 감소하여 줄어드는 것으로 여겨진다.

3.3. 열적 성질

3.3.1. simple computer simulation of thermal expansion

복합체의 열팽창 계수를 구하기 위하여 computer simulation 방법을 이용하여 기지, 이차상, 기공의 영향을 고려하여 간단한 식과 함께 실험으로 구한 열팽창 계수와 비교하여 보았다.

가정 :

- 1) composite의 열팽창 계수는 기지, 이차상과 기공의 부피분율에 비례한다.
- 2) 코디어라이트, 지르코니아와 독립기공만 존재한다.
- 3) 이차상과 기공은 1 μm의 구의 형태이다

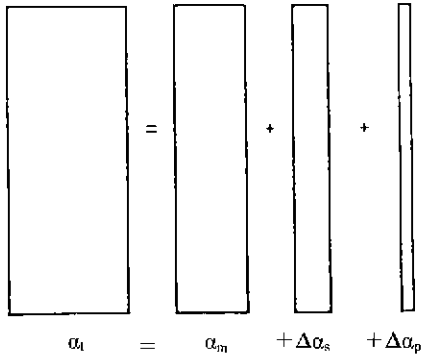


Fig. 12. Thermal expansion model of 3Y-TZP added composites.

4) 기공의 열팽창 계수는 대략 기지의 10배이고 기공의 내부는 CO₂나 다른 gas로 구성되어 있다.

5) 총 열팽창 계수, α_t (total thermal expansion coefficient of matrix)는 $[\alpha_m + \Delta\alpha_s(\alpha_s - \alpha_m)] + \Delta\alpha_p(\alpha_p - \alpha_m)$ 의 부피 분율에 의존한다.

$$\therefore \alpha_t = V_{1-p} [V_m \times \alpha_m + V_s \times \Delta\alpha_s] + V_p \times \alpha_p$$

(α_t : total thermal expansion coefficient of composites, α_m : thermal expansion coefficient of matrix, α_p : thermal expansion coefficient of pore, V_m : volume fraction of the matrix, V_s : volume fraction of the second phase)

위의 결과는 총 열팽창 계수가 기공, 2차상 등의 부피분율에 비례하여 증가함을 나타내고 있으며, Fig. 13에서 보여지는 것처럼 실제 열팽창계수의 측정결과와 잘 일치하고 있다.

3.3.2. 열팽창 거동

Fig. 13에서 보이는 것처럼, 3Y-TZP를 변화첨가한 복합체의 열팽창율의 변화는 기공율, 3Y-TZP, zircon과 spinel의 변화에 따라 큰 변화를 보이는 것으로 생각되며, 이러한 이차상들은 열팽창계수를 증가시키는 요인으로 작용하는 것으로 여겨지며, 3Y-TZP를 변화 첨가시 열팽창 계수가 $1 \sim 3.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 증가하는 결과와 잘 일치하고 있다. 특히, computer simulation에서 고려한 지르코니아와 기공의 기여가 다른 이차상보다 높은 부피분율에 의하여 크리라고 여겨지며, 이러한 가정은 그림에서 보여지는 것처럼 실험치와 유사한 경향을 보이고 있다. 한편, 소결온도가 증가하면 액상의 형성에 의한 비정질 상이 또한 영향을 미치는 것으로 추정되나 본 실험에서는 액상의 기여를 밝혀내지 못하였다.

3.4. 기계적 성질

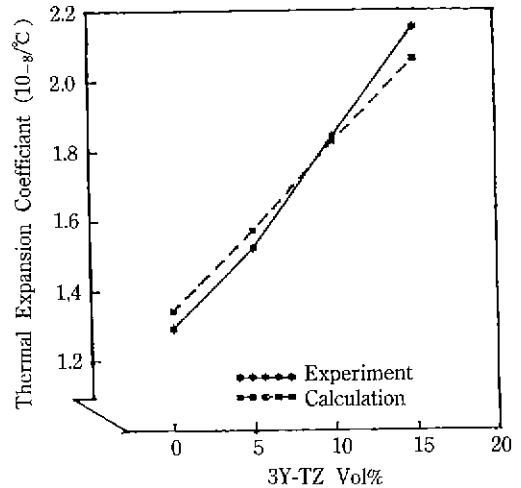


Fig. 13. Thermal expansion behavior between exp. and cal. value of specimen sintered at 1390°C, 5 hr (RT~400°C).

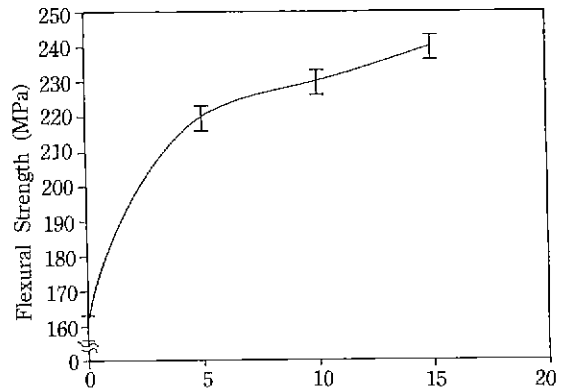


Fig. 14. Flexural strength variation with 3Y-TZP pressurelessly sintered at 1390°C, 5 hr.

3.4.1. 꺾임 강도

Fig. 14는 3Y-TZP를 변화 첨가할 때 곡강도의 변화를 나타낸 것으로, 3Y-TZP가 증가함에 따라 강도가 증가함을 보이고 있다. 강도의 증가는 크게 상대밀도의 증가에 의한 영향과 기지보다 큰 탄성계수를 가진 이차상에 의한 영향으로 생각되어질 수 있으며, 이러한 이차상과 상대밀도의 증가가 전체적인 탄성계수와 강도를 향상시킨 것으로 여겨진다. 특히 상대밀도의 변화가 크지 않은 것을 고려할 때, 이차상에 의한 기여가 더 큰 것으로 생각되어질 수 있다.

꺾임 강도값은 3Y-TZP가 5 vol%일 때 급격한 증가를 보였으나, 10, 15 vol%에서는 조금씩 증가하였고, 최대

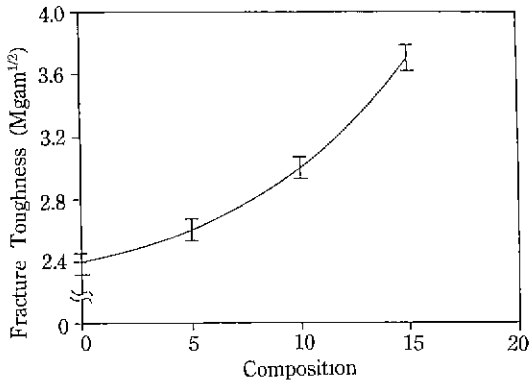


Fig. 15. Fracture toughness profiles of composites with 3Y-TZP.

취임강도는 3Y-TZP 15 vol%일 때, 240 MPa이었다.

3.4.2. 파괴 인성

Fig. 15는 3Y-TZP를 변화 첨가할 때, 파괴인성의 변화를 나타낸 것으로, 3Y-TZP가 증가함에 따라 파괴인성이 증가하고 있음을 보여주고 있다. 파괴인성 값은 제 2차상의 강도, 부피, 기지상과 2차상의 탄성계수차이, 2차상의 모양 및 배향성 그리고 2차상간의 계면의 파괴 에너지에 영향을 받게 된다. X-선 분석 결과 정방정 지르코니아가 20 vol.% 이하 존재하며, 이는 3Y-TZP가 응력유도 상전이에 의해 인성증진에 기여함을 알 수 있고, 미세균열에 의한 인성 증진의 경우 소결체를 냉각시 열팽창 계수가 큰 지르코니아가 기지보다 더 많이 수축하므로 정방정→단사정으로 전이될 때의 3~5 vol.% 팽창을 상쇄하여, 미세 균열에 의한 인성 증진 효과는 작은 것으로 여겨진다. 따라서 균열 편향에 의한 인성 증진 기구가 전체적인 인성증진에 가장 큰 기여를 하는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

코디에라이트 기지에 3Y-TZP를 2차상으로 첨가하여 소결성, 열적 및 기계적 물성을 관찰 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

미세구조 관찰 결과 소결체는 고상소결 단계에 있는 것으로 여겨지며, 독립 기공 생성기공은 (1) 액상 소결시 이면각이 60° 이상이고 접촉각이 크므로 swelling이 우세하며 (2) 표면에서 SiO₂-rich 액상막이 형성되어 기공의 표면연결성을 저하시켜 독립기공이 생성됨을 알 수 있었다.

X-선 관찰 결과 zircon과 spinel이 관찰되었고 기지의

억제효과와 고용체 효과가 감소하여 정방정 상의 80% 이상이 단사정으로 전이함을 관찰할 수 있었다.

취임강도값은 3Y-TZP가 증가함에 따라 증가하여, 15 vol.% 3Y-TZP의 경우 240 MPa로 최대 값을 보였으며 이는 3Y-TZP를 변화첨가함에 따라 탄성계수와 강도가 큰 이차상이 기여한 것으로 여겨진다.

열팽창 계수는 3Y-TZP가 증가함에 따라 증가하였으며, 이러한 열팽창의 증가는 간단한 열팽창 모델에서 알 수 있듯이 3Y-TZP, 기공의 기여가 큰 것으로 분석하였다.

파괴인성은 3Y-TZP의 첨가에 따라 주로 균열편향 기구에 의해 인성이 증진된 것으로 여겨지며, 5 vol.% 이상의 3Y-TZP를 첨가한 복합체는 단미 코디에라이트에 비해 기계적 성질이 크게 향상되었음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. "KIST 세라믹스 재료 연구단 신소재 시장조사 중간 보고서." 월간세라믹스, Vol. 38, 99-110 (1991).
2. H. Suzuki, K. Ota and H. Saito, "Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alcoxide (part I)," *J. Ceram. Soc. Japan*, **95**(2), 163-169 (1987).
3. B.H. Mussler, M.W. Shafer, "Preparation and Properties of Mullite-Cordierite Composites," *Am. Ceram Soc. Bull.*, **63**(5), 705-10 (1984).
4. Geoffrey H. Campbell, Manfred Rühle, Brian J. Dalglough, and Anthony G. Evans, "Whisker Toughening: A Comparison between Aluminium Oxide and Silicon Nitride Toughened with Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(3), 521-30 (1990).
5. N. Claussen, "Microstructural Design of Zirconia Toughened Ceramics," in Science & Technology of Zirconia II, Advanes in Ceramics, Vol. 12, N. Claussen, M. Rühle and A. H. Heuer Eds., the Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, p325 (1984).
6. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(6), 303-305 (1972).
7. B.R. Lawn and E.R. Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mat Sci*, **10**, 2016 (1975).
8. D.L. Evans, G.R. Fisher, J.E. Geier and F.W. Martin, "Thermal Expansion and Chemical Modifications of Cordierite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(11-12), 629-634 (1980).
9. R. Raj, "Morphology and Stability of the Glass Phase in Glass-Ceramic Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 245-248 (1981).
10. R.M. German, "Liquid Phase Sintering," Chap.1, Plenum Press (1985).

11. R.L. Fullman, "Measurement of Particle Size in Opaque Bodies," *Trans. TMS-AIM E*, Vol. 197, pp. 447-452 (1953).
12. R.M. German, "Liquid Phase Sintering," Plenum Press, Chap. 4 (1985).
13. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman, "Introduction to Ceramics," John Wiley & Sons, pp. 230-250 (1976).
14. P.J. Wray, "Geometry of Two-Phase Aggregates in which the Shape of the Second Phase is Determined by its Dihedral Angle," *Acta Met.*, **24**, 125-135 (1976).
15. R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystalline Size Effect," *J. Phy. Chem.*, **69**, 1238 (1965).
16. P.W. Voorhees and M.E. Glicksman, "Ostwald Ripening during Liquid Phase Sintering-Effect of Volume Fraction on Coarsening Kinetics," *Metall. Trans.*, **15A** (1984).
17. R.H. Hannink, K.A. Johnston, R.T. Pascoe and R.C. Garvie, "Microstructural Changes during Isothermal Aging of Calcia Partially Stabilized Zirconia Alloy," in *Science and Technology of Zirconia I*, A.H. Heuer and L.W. Hobbs Eds., the American Ceramic Society, Columbus, Ohio, p116 (1981).
18. N.A. Travitzky and N. Claussen, "Chemical Stability of Cordierite-ZrO₂ Composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**, 327-331 (1989).